



TITLE:

遷移金属錯体に関する理論計算

AUTHOR(S):

中島, 裕美子

CITATION:

中島, 裕美子. 遷移金属錯体に関する理論計算. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 37-38

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173988>

RIGHT:

遷移金属錯体に関する理論計算

Theoretical Studies on Transition-Metal Complexes

元素科学国際研究センター 遷移金属錯体化学 中島 裕美子

1. 背景と目的 鉄錯体は環境調和型錯体触媒開発の鍵として大きな注目を集めている。一方で、鉄錯体は不安定で取扱いが困難であるために、これを触媒として利用する応用研究は未だ発展途上といえる。これは、高スピンや低スピンなど、多様な電子状態を取る鉄錯体の酸化還元挙動が複雑であり、それに対応して変化に富む鉄錯体の反応性制御が困難であることに大きく起因する。したがって、鉄錯体の酸化還元挙動の詳細理解は、鉄錯体触媒の開発には極めて重要な課題といえる。

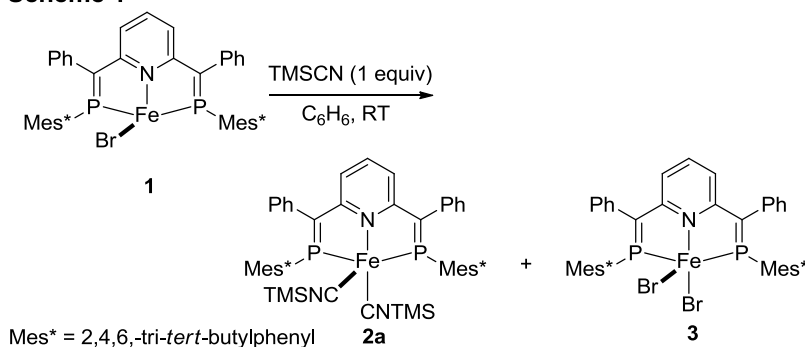
我々はこれまでに、PNP ピンサー型ホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子 BPEP を有する種々の鉄錯体を合成し、その酸化還元挙動を明らかにしてきた。BPEP は分子全体に広がった、エネルギー準位の低い空の π^* 軌道を有することから、電子豊富な低原子価鉄中心を効果的に安定化する。このような BPEP の特徴を利用することで、鉄(II)および鉄(I)間の一電子酸化還元過程が極めて速やかに進行することを明らかにしている。本研究では、BPEP を有する鉄(I)錯体が π 受容性配位子と反応することにより、一電子還元を受け、鉄(0)錯体へと変換されることを見出した。

2. 検討内容および結果と考察

鉄(I)ブロモ錯体 **1 と π 受容性配位子との反応**

鉄(I)モノブロモ錯体は、一倍モル量の TMSCN と室温でゆっくりと反応し、鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(\text{TMSNC})_2(\text{BPEP})]$ (**2a**) および鉄(II)錯体 $[\text{FeBr}_2(\text{BPEP})]$ (**3**) が混合物として得られた。これは、TMSCN 存在下、分子間一電子移動を伴う錯体 **1** の不均化が進行したことによるものと考えられる。

Scheme 1

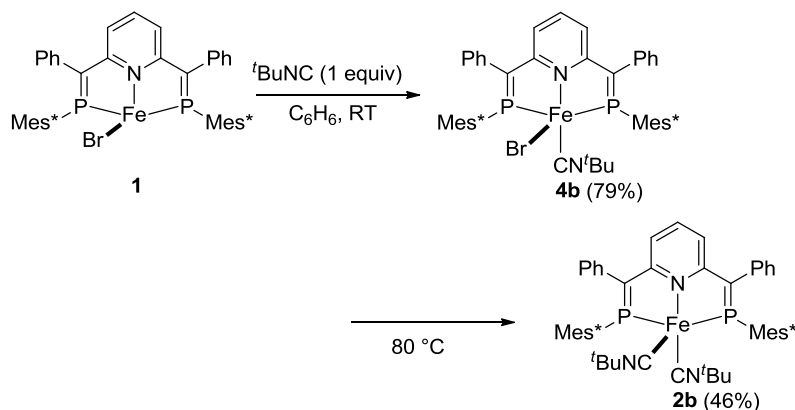


錯体 **1** と一倍モル量の $t\text{BuNC}$ との反応では、鉄(I)モノブロモ錯体 $[\text{FeBr}(t\text{BuNC})(\text{BPEP})]$ (**4b**) が単離収率 79% で得られた。錯体 **4b** は、加熱条件下で速やかに鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(t\text{BuNC})_2(\text{BPEP})]$ (**2b**) へと変換された。TMSCN との反応と異なり、本反応では、鉄(II)錯体 **3** の生成は観察されなかった。

鉄(I)錯体が、電子供与性配位子の存在下における、一電子移動を伴う不均化反応は、いくつかの報告例があるものの、いずれもホスフィンなどの電子供与性配位子が反応を促進することが知

られている。一方で、錯体 **1** **Scheme 2**

は π 受容性配位子存在下で、速やかに鉄(0)錯体 **2** および鉄(II)錯体 **3** へと不均化した。これは、生成物である鉄(0)錯体 **2** が、 π 受容性配位子である BPEP により大きく安定化を受けることによるものと考えた。



鉄(I)メシチル錯体 **5** と π 受容性配位子との反応

錯体 **1** と同様、鉄(I)メシチル錯体 **5** も種々の π 受容性配位子と反応し、鉄(0)錯体へと変換された。

BPEP 配位子を有するメシチル鉄(I)錯体 $[\text{FeMes}(\text{BPEP})]$ (**5**) は、種々の π 酸性配位子 L と室温で反応し、鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{BPEP}^*)]$ ($\text{L} = \text{Me}_3\text{SiCN}$ (**6a**), $t\text{BuNC}$ (**6b**), CO (**6c**))に変換された(Scheme 3)。錯体 **6a-c** は、反磁性錯体であり、NMR

により同定することが可能であった。また、錯体 **6a** および **6b** に関しては、X 線構造解析により結晶構造を確認した。以上から、錯体 **6a-c** は、一方のリン原子上に Mes^* 基を、他方に Mes 基を有し、非対称構造を持つことがわかった。

理論計算から、錯体 **5** は鉄と BPEP からなる分子全体に広がった π 共役系を持つことが明らかにされている。本反応では、この π 共役系を介してリン上の Mes^* 基と鉄上の Mes 基が交換し、さらに生成した Fe-Mes^* 結合がホモリスを起こして、錯体 **6** が形成されたものと考えられる。本反応メカニズムは、ピリジンの芳香族化/脱芳香族化をともなって進行すると考えられ、このような反応は金属と配位子からなる π 共役系を形成する本錯体系独自の反応といえる。

Scheme 3

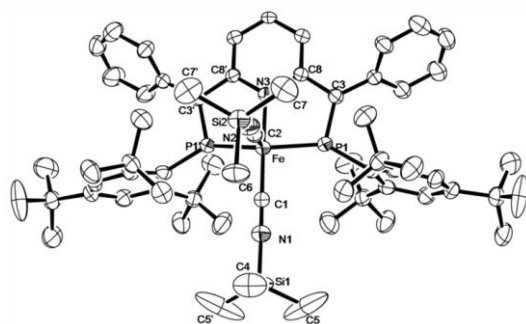
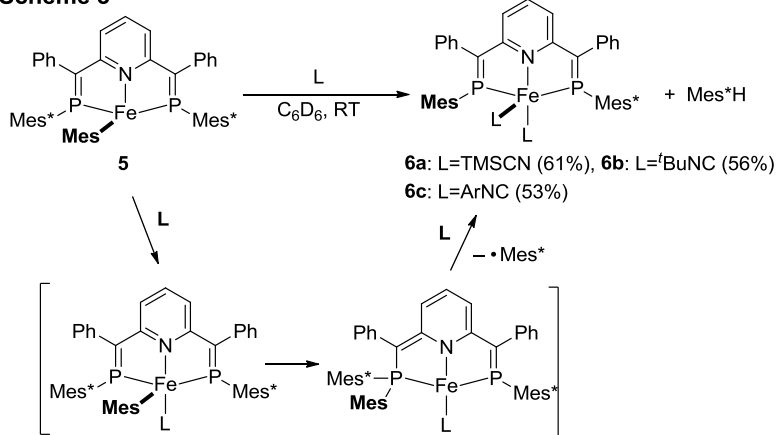


Figure 3. ORTEP drawing of **4a** with 50% probability ellipsoids. Selected bond distances (\AA) and angles (deg): Fe-P1, 2.1432(14); Fe-N3, 1.985(5); Fe-C1, 1.794(7); Fe-C2, 1.822(7); C1-N1, 1.176(8); C2-N2, 1.164(8); P1-C3, 1.710(4); P1-Fe-P1', 146.03(9); C1-N1-Si1, 173.9(6); C2-N2-Si2, 173.3(6);